

JP03/12999

JP03/12999

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

05.11.03

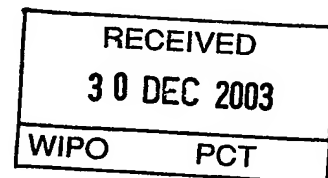
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年10月11日

出願番号
Application Number: 特願2002-298692
[ST. 10/C]: [JP2002-298692]

出願人
Applicant(s): 新日本製鐵株式会社

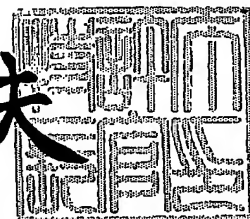


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3102454

【書類名】 特許願

【整理番号】 143305

【提出日】 平成14年10月11日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C23C 02/08

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新日本製鐵株式会社 八幡製鐵所内

【氏名】 後藤 靖人

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新日本製鐵株式会社 八幡製鐵所内

【氏名】 山口 伸一

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新日本製鐵株式会社 八幡製鐵所内

【氏名】 黒崎 将夫

【特許出願人】

【識別番号】 000006655

【氏名又は名称】 新日本製鐵株式会社

【代理人】

【識別番号】 100074790

【弁理士】

【氏名又は名称】 椎名 彊

【電話番号】 03-3503-2640

【選任した代理人】

【識別番号】 100097995

【弁理士】

【氏名又は名称】 松本 悦一

【電話番号】 03-3503-2640

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 018692

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0103030

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 良好な耐食性を有する溶融 Sn-Zn 系めっき鋼板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1～8. 8質量%の Zn と残部が Sn: 91.2～99.0 質量%および不可避免の不純物および/または付随的成分からなる溶融めっき層を鋼板表面に形成した溶融 Sn 基めっき鋼板であって、該めっき表面が、Sn デンドライト晶と Sn デンドライトのアーム間を Sn-Zn 二元共晶組織が埋めていることを特徴とする溶融 Sn-Zn 系めっき鋼板。

【請求項 2】 めっき表面に占める Sn デンドライトの面積率が 5～90% であることを特徴とする請求項 1 に記載の溶融 Sn-Zn 系めっき鋼板。

【請求項 3】 Sn デンドライトのアーム間隔が 0.1mm 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の溶融 Sn-Zn 系めっき鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、優れた耐食性、接合性、加工性を兼備し、自動車燃料タンク材料、家庭用電気機械、産業機械材料として好適な溶融 Sn-Zn 系めっき鋼板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、燃料タンク材料としてこれまで耐食性・加工性・はんだ性（溶接性）等の優れた Pb-Sn 合金めっき鋼板が主として用いられ、自動車用燃料タンクとして幅広く使用されている。一方、Sn-Zn 合金めっき鋼板は、例えば特許文献 1 のように、Zn および Sn イオンを含む水溶液中で電解する電気めっき法で主として製造されてきた。Sn を主体とする Sn-Zn 合金めっき鋼板は、耐食性やはんだ性に優れており電子部品などに多く使用されてきた。

一方、自動車燃料タンク用途でこの Sn-Zn めっき鋼板が優れた特性を有することが知見され、特許文献 2、特許文献 3 号公報において、溶融 Sn-Zn めっき鋼板が開示されてきた。

【0003】

【引用文献】

- (1) 特許文献1 (特開昭52-130438号公報)
- (2) 特許文献2 (特開平8-269733号公報)
- (3) 特許文献3 (特開平8-269734号公報)

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

自動車用燃料タンク素材として使用されてきたPb-Sn合金めっき鋼板は、各種の優れた特性（例えば、加工性・タンク内面耐食性・はんだ性・シーム溶接性等）が認められ愛用されてきたが、近年の地球環境認識の高まりにつれPbフリー化の方向に移行しつつある。一方、Sn-Zn電気合金めっき鋼板は、主としてはんだ性等の要求される電子部品として腐食環境がさほど厳しくない用途で使用されてきた。

【0005】

前記した溶融Sn-Znめっき鋼板は、確かに優れた耐食性、加工性、半田性を有するものである。しかし、近年、更なる耐食性の向上が求められている。Sn-Znめっき鋼板では、加工を受けていない平面部でもZn偏析に起因する孔食が発生する場合があるが、特に塩害環境を想定した塩水噴霧試験では赤錆発生に至るまでの期間が短く、塩害環境中の耐食性は十分とはいえない。犠牲防食能を更に向上させるためにはZnの添加量を増やせば良いのであるが、Zn量が高くなりすぎるとめっき層の主体がSnからZnへと移行していき、Zn自体の溶出がSnよりも遙かに大きいため、めっき層自体の耐食性が損なわれる。

本発明は、上記の課題を解決し、耐食性、加工性、溶接性が高度にバランスし、Pbを使用しない溶融Sn系めっき鋼板を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、Pbを含まず防錆能向上させた防錆鋼板を提供することを目的に、めっき組成・組織を種々検討し、本発明に至ったものである。本発明は、1～8.8質量%のZnと残部がSn：91.2～99.0質量%および不可避免的

不純物および／または付随的成分からなる溶融めっき層を鋼板表面に形成した溶融 Sn 基めっき鋼板であって、該めっき表面が、Sn デンドライト晶と Sn デンドライトのアーム間を Sn-Zn 二元共晶組織が埋めていることを特徴とする溶融 Sn-Zn 系めっき鋼板である。そのめっき表面に占める Sn デンドライトの面積率が 5～90% であり、また、Sn デンドライトのアーム間隔が 0.1 mm 以下であることが望ましい。また、めっき層の下層に、Ni、Co、Cu の 1 種または 2 種以上を合計で 0.5 質量% 以上含有する厚み 3.0 μ m 以下の合金層を有すること、めっき層表面に、無機化合物あるいは有機化合物、またはその複合物よりなる後処理層を有することもある。

【0007】

以下に本発明について詳細に説明する。

鋼鑄片を熱間圧延・酸洗・冷間圧延・焼鈍・調質圧延等の一連の工程を経た焼鈍済みの鋼板、また圧延材を被めっき材として、圧延油あるいは酸化膜の除去等の前処理を行った後、めっきを行う。鋼成分については、燃料タンクの複雑な形状に加工できる成分系であること、鋼-めっき層界面の合金層の厚みが薄くめっき剥離を防止できること、燃料タンク内部および外部環境における腐食の進展を抑制する成分系である必要がある。

【0008】

本発明では、Sn-Zn 合金めっきは溶融めっき法で行うことを基本とする。溶融めっき法を採用した最大の理由は、めっき付着量の確保のためである。電気めっき法でも長時間の電解を行えばめっき付着量は確保できるが、経済的ではない。本発明で狙うめっき付着量範囲は、20～150 g/m²（片面）と比較的厚目付の領域であり、溶融めっき法が最適である。さらにめっき元素の電位差が大きい場合、適切に組成を制御することは困難を伴うため、Sn-Zn 合金は溶融めっき法が最適である。

【0009】

次に、めっき組成の Zn の限定理由であるが、燃料タンク内面と外面における耐食性のバランスにより限定したものである。タンク外面は、完璧な防錆能力が必要とされるためタンク成形後に塗装される。したがって、塗装厚みが防錆能力

を決定するが、素材としてはめっき層のもつ防食効果により赤錆を防止する。特に、塗装のつきまわりの悪い部位ではこのめっき層のもつ防食効果は極めて重要となる。Sn基めっきのZnの添加でめっき層の電位を下げ、犠牲防食能を付与する。そのためには1質量%以上のZnの添加が必要である。Sn-Zn二元共晶点である8.8質量%を超える過剰なZnの添加は、Snデンドライトが晶出しない、融点上昇をひきおこし、めっき下層の金属間化合物層の過剰な成長につながる等の理由で8.8質量%以下でなくてはならない。

【0010】

一方、タンク内面での腐食は、正常なガソリンのみの場合には問題とならないが、水の混入・塩素イオンの混入・ガソリンの酸化劣化による有機カルボン酸の生成等により、かなり激しい腐食環境が出現する。もし、穿孔腐食によりガソリンがタンク外部に漏れた場合、重大事故につながる恐れがあり、これらの腐食は完全に防止されねばならない。上記の腐食促進成分を含む劣化ガソリンを作製し、各種条件下での性能を調べたところ、Znを8.8質量%以下含有するSn-Zn合金めっき皮膜は極めて優れた耐食性を発揮することが確認された。

【0011】

Znを全く含まない純SnまたはZn含有量が1質量%未満の場合、腐食環境中に暴露された初期より、めっき金属が地鉄に対し犠牲防食能を持たないため、タンク内面ではめっきピンホール部での孔食、タンク外面では早期の赤錆発生が問題となる。一方、Znが8.8質量%を超えて多量に含まれる場合、Znが優先的に溶解し、腐食生成物が短期間に多量に発生するため、キャブレターの目詰まりを起こしやすい問題がある。また、Zn含有量が多くなることによってめっき層の加工性も低下し、Sn基めっきの特長である良プレス成形性を損なう。さらに、Zn含有量が多くなることによってめっき層の融点上昇とZn酸化物に起因し、はんだ性が大幅に低下する。

【0012】

したがって、本発明におけるSn-Zn合金めっきにおけるZn含有量は、1～8.8質量%の範囲、更により十分な犠牲防食作用を得るには3.0～8.8質量%の範囲にすることが望ましい。

尚、めっき層の耐食性等を目的として、めっき層中に付随的成分を含有させることは、本発明の主旨を損なうものではない。

例えば、耐食性を向上させるために、In、Bi、Mg、Cu、Cd、Al、S、Ti、Zr、Hf、Pb、As、Sb、Fe、Co、Niの1種または2種以上を合計1質量%以下含有させることができる。

【0013】

次に、めっき組織の限定理由であるが、本発明では最も重要であり、燃料タンク内面と外面における耐食性と製造性のバランスとにより限定したものであり、めっき表面がSnデンドライト晶とSnデンドライトのアーム間をSn-Zn二元共晶組織が埋めていることを特徴とする。

Znは前述の様に、Sn基めっきにおいて犠牲防食能を付与することにより、タンク内外面での腐食を制御しているが、かかる腐食環境において、Zn自体は本来溶出する速度が速いため、めっき層にZn偏析部があるとその部位だけ優先的に溶出してしまい、その部位で穿孔腐食をおこしやすい状態となってしまう。

【0014】

本発明のめっき組成域では、通常、熔融Sn-Znめっき組織は初晶Snとスパングル状の二元共晶組織の混在した凝固組織となる。このときZnはスパングルースパングル粒界に特に偏析しやすくなっている。スパングルースパングル粒界にZnが偏析しやすい理由は明確ではないが、Znと親和性の高い微量の不純物が影響していると考えられる。このスパングルースパングル粒界に偏析したZnは前述のように腐食の起点になり、穿孔腐食をおこしやすい状態をひきだす。

【0015】

このようなZnの偏析をなくすことは、初晶のSnを積極的にデンドライトとして発達させ、スパングルの成長を抑制することにより可能となる。本発明の組成域ではSnが初晶として晶出するため、Snデンドライトがネットワーク状に凝固初期にめっき層に張りめぐらされれば、共晶反応で生成するスパングル状の二元共晶はデンドライトのアームに成長を抑制され大きく発達できない。そのため、巨大なスパングル同士がぶつかり合うことはなくなり、スパングルースパングル粒界に偏析するZnはなくなり、タンク内外面での耐食性が著しく向上する

【0016】

S_nのデンドライトを積極的に発達させるために、S_nのデンドライトの成長起点を増やしてやればよい。この溶融めっきの凝固過程は鋼板側の抜熱が大きく、めっき/地鉄の界面側から凝固していく。したがって、溶融めっき層の下層の合金層に微細な凹凸をつけるか、地鉄そのものに微細な凹凸をつければ、デンドライトの成長起点をつくることができる。合金層に微細な凹凸をつけるには、溶融めっきと鋼板との合金化反応を制御すればよく、具体的にはプレめっきの種類、めっき浴温、浸漬時間を制御すればよい。プレめっきの種類としてはNi、Co、Cuの単体やFeとの合金あるいはこれらの金属同士の合金であっても良い。プレめっき量としては0.01~2.0 g/m²程度で十分である。また、地鉄表面に凹凸をつけるには溶融めっき前の圧延工程にて表面粗度を付与してやればよい。

【0017】

例えば、溶融めっき工程前にプレNiめっきを電気めっき法により0.1 g/m²鋼板に施し、浴温240℃のS_n-Znめっき浴に5秒間浸した後めっき鋼板をS_n-Zn浴から引き上げることにより、めっき/地鉄界面にRMS 1.5 μmの微細な凹凸の合金層を発達させ、デンドライトを合金層の凹部を起点として成長させ、その結果溶融めっき最表層までデンドライト状の凝固組織を得ることができる。

【0018】

次に、めっき表面に占めるS_nデンドライトの面積率は5~90%であることが望ましい。5%未満ではS_nデンドライトによる共晶スパンクルの成長を十分に抑制できないことがある。一方、90%を越えると相対的にZnの絶対量が不足し、めっき層全体に犠牲防食をうまく作用させることができなくなることがある。S_nデンドライト量はめっき組成と凝固速度を制御することにより変更することができる。

【0019】

また、S_nデンドライトのアーム間隔は0.1 mm以下であることが望ましい

。デンドライトのアーム間隔が0.1mmより大きい場合はアーム間で共晶スパングルが成長してしまうことがある。特に0.1mm以上の直径（楕円形状の場合は長径と短径の平均）の共晶スパングル同士がぶつかり合ったスパングルースパングル粒界は顕著にZnが偏析しやすくなる傾向にある。このためスパングルを直径0.1mm以上に発達させないためにも、デンドライトのアーム間隔は0.1mm以下であることが望ましい。デンドライトアームの間隔はデンドライトの成長起点を増やす（めっき／地鉄の表面凹凸を微細化する）か、凝固速度を速めることで小さくすることができる。

【0020】

例えば、Sn-Znめっき浴から引き上げた直後にワイピング付着量を制御した後、液相線温度から共晶温度までの温度域を包含する235℃から195℃までを平均冷却速度30℃/秒以上で冷却凝固させることでデンドライトアーム間隔を0.1mm以下とすることができる。

本発明では、めっき層表面を更に無機化合物あるいは有機化合物、またはその複合物よりなる後処理を行うことにより万全の耐食性が期待される。この処理はSn-Znめっき層とは非常に馴染みが良く、微小ピンホール等の欠陥部を被覆したり、めっき層を溶解させピンホールを修復したりする効果があり耐食性を大幅に向上させる。

【0021】

【実施例】

以下に本発明の実施例を示す。

（実施例1）

板厚0.8mmの焼鈍・調圧済みの鋼板に、電気めっき法によりワット浴からNiめっきを0.1g/m²（片面あたり）施した。この鋼板に塩化亜鉛、塩化アンモニウム及び塩酸を含むめっき用フラックスを塗布した後、Sn-Zn溶融めっき浴に導入した。めっき浴と鋼板表面を反応させた後めっき浴より鋼板を引き出し、ガスワイピング法により付着量調整を行い、めっき付着量（Sn+Znの全付着量）は40g/m²（片面あたり）に制御した。ガスワイピングの後、エアジェットクーラーにて冷却速度を種々変化させ溶融めっき層を凝固し、Sn

デンドライトの面積率、アーム間隔を変更した。

【0022】

この鋼板の金属組織を調べるため、めっき表層より、S nとZ nの分布状態をEPMA（電子プローブマイクロアナライザー）にて分析し、S nデンドライトの面積率とS nデンドライトのアーム間隔を任意の100点平均により算出した。発明例の一例として表1のNo. 1の凝固組織を図1に示す。タンク外面の塩害環境での耐食性はSST960時間後の赤錆発生面積率で評価し、赤錆面積率10%以下を良好とした。タンク内面の耐食性は圧力容器中にて、100℃で一昼夜放置した強制劣化ガソリンに10vol%の水を添加し腐食液を作製した。この腐食液350ml中にて、ビードつき引抜加工を行っためっき鋼板（板厚減少率15%、30×35mm端面・裏面シール）を45℃×3週間の腐食試験を行い、溶出した金属イオンのイオン種と溶出量を測定した。溶出量は総金属量200ppm未満を良好とした。

【0023】

デンドライトのアームの間隔は、図1に併せて示したように、隣り合うアームの間隔（アーム同士が平行でない場合は、アーム長手方向におけるほぼ中央の値を代表値として）とした。

表1のNo. 1～5までの発明例では、いずれも使用に十分耐えうる特性を有している。No. 6の比較例ではZ n質量%が低いため、十分な犠牲防食効果を有しておらず外面耐食性にやや劣る。No. 7、8の比較例ではZ n質量%が高く、もはやS nデンドライトが晶出せずZ n偏析が助長されるため、内外面のいずれの耐食性も低下した。

【0024】

（実施例2）

板厚0.8mmのRMSで1.5μmの粗度を付与した冷延鋼板をゼンジマー方式で圧延油を加熱除去した後に鋼板表面を還元し、S n-8質量%Z nめっき浴に導入した。RMSは自乗平均粗さを意味し、ある区間の粗さ曲線の自乗の積分値を区間長さで除し、平方根をとったものである。めっき浴と鋼板表面を反応させた後めっき浴より鋼板を引き出し、ガスワイピング法により付着量調整を行

い、めっき付着量 ($S_n + Z_n$ の全付着量) は 40 g/m^2 (片面あたり) に制御した。

【0025】

表1のNo. 9に示すように、この鋼板の金属組織を調べるため、めっき表層より、 S_n と Z_n の分布状態をEPMA (電子プローブマイクロアナライザー) にて分析したところ、 S_n デンドライトとデンドライトアーム間を埋める二元共晶の組織であり、 S_n デンドライトの面積率は30%、 S_n デンドライトのアーム間隔は0.06mmであった。タンク外面の塩害環境での耐食性はSST960時間後には白錆は発生しているものの赤錆は発生せず良好な耐食性を有していた。また、タンク内面の耐食性は溶出した金属イオンはめっき層の Z_n が極微量溶出しており、溶出量は15ppmであり良好であった。

【0026】

(実施例3)

板厚0.8mmの焼鈍・調圧済みの鋼板に、電気めっき法によりワット浴からNiめっきを 3.0 g/m^2 (片面あたり) 平滑かつ均一に施した。この鋼板に塩化亜鉛、塩化アンモニウム及び塩酸を含むめっき用フラックスを塗布した後、 $S_n - Z_n$ 溶融めっき浴に導入した。めっき浴と鋼板表面を均一に反応させた後めっき浴より鋼板を引き出し、ガスワイピング法により付着量調整を行い、めっき付着量 ($S_n + Z_n$ の全付着量) は 40 g/m^2 (片面あたり) に制御した。

【0027】

表1のNo. 10に示すように、この鋼板の金属組織を調べるため、めっき表層より、 S_n と Z_n の分布状態をEPMA (電子プローブマイクロアナライザー) にて分析したところ、平均直径0.6mmの共晶スパンゲルが認められ、 S_n デンドライトの晶出はなかった。尚、この場合には、粒界に Z_n の偏析が見られた (図2参照)。タンク外面の塩害環境での耐食性はSST960時間後の赤錆発生面積率は80%であり、孔食が多数発生していた。また、タンク内面の耐食性は溶出した金属イオンは Z_n とFeが溶出しており、溶出量は180ppmであり孔食が発生していた。

【0028】

【表1】

表 1

No	実施例	めっき組成	めっき層		外面耐食性		内面耐食性		総合評価	備考
			組	織	Snデンプライト面積率 (%)	Snデンプライトアーム間隔 (mm)	赤錆面積率 (%)	金属溶出量 (ppm)		
1	1	Sn-8質量%Zn	Snデンプライト+アーム間二元共晶		40	0.05	2	35	○	発明例
2		Sn-8質量%Zn	Snデンプライト+アーム間二元共晶		20	0.08	5	70	○	発明例
3		Sn-8質量%Zn	Snデンプライト+アーム間二元共晶		10	0.15	8	160	△	発明例
4		Sn-4質量%Zn	Snデンプライト+アーム間二元共晶		60	0.06	7	25	○	発明例
5		Sn-2質量%Zn	Snデンプライト+アーム間二元共晶		80	0.05	9	10	△	発明例
6		Sn-0.5質量%Zn	Snデンプライト+アーム間二元共晶		95	0.20	30	40	×	比較例
7		Sn-10質量%Zn	初晶Zn + スパングル二元共晶		-	-	15	600	×	比較例
8		Sn-15質量%Zn	初晶Zn + スパングル二元共晶		-	-	12	1300	×	比較例
9		Sn-8質量%Zn	Snデンプライト+アーム間二元共晶		30	0.06	0	15	○	発明例
10		Sn-8質量%Zn	スパングル二元共晶		-	-	80	1800	×	比較例

総合評価: ○・・・耐食性良好、△・・・使用可、×・・・使用不可

【0029】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明によって、耐食性、加工性、溶接性に優れ、劣化ガソリン等に対しても長期間耐える燃料タンク用の鉛フリー防錆鋼板が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明のめっき層を示す図である。

【図2】

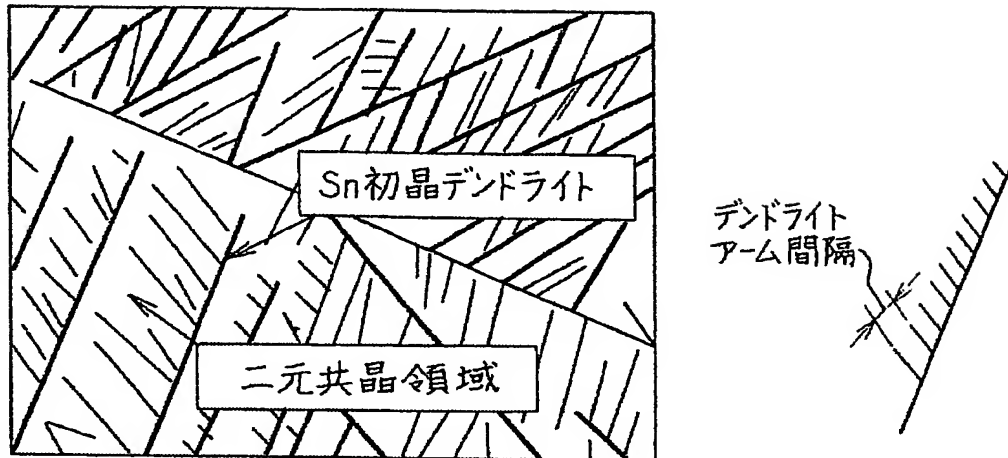
比較例のめっき層を示す図である。

特許出願人 新日本製鐵株式会社

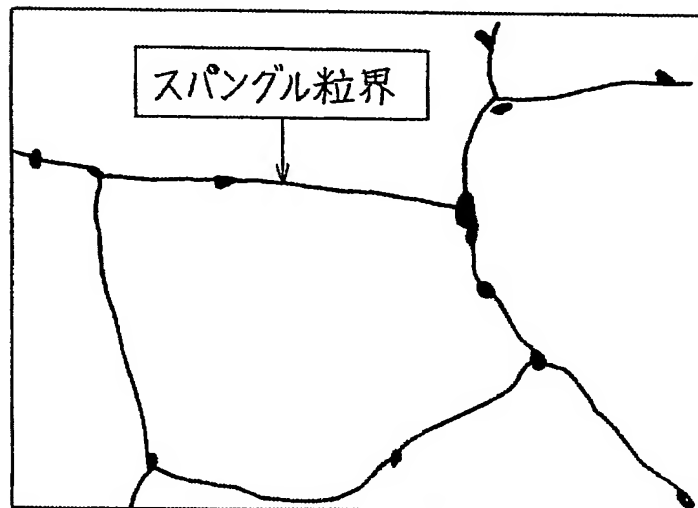
代理人 弁理士 椎 名 彊 他1

【書類名】 図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた耐食性を有し、特に自動車燃料タンク材料として好適なPbフリーの溶融Sn-Zn系めっきを提供する。

【解決手段】 1～8.8質量%のZnと残部がSn：91.2～99.0質量%および不可避免的不純物および／又は付随的成分からなる溶融めっき層を鋼板表面に形成した溶融Sn基めっき鋼板であって、該めっき層が、Snデンドライト晶とSnデンドライトのアーム間をSn-Zn二元共晶組織が埋めている溶融Sn-Zn系めっき鋼板である。そのめっき層中に占めるSnデンドライトの面積率が5～90%であり、また、Snデンドライトのアーム間隔が0.1mm以下であること。

【効果】 該めっき鋼板は、Pbを使用しない燃料タンク材料として好適な特性を有する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 9 8 6 9 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 6 5 5]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 3 号

氏 名

新日本製鐵株式会社